



*[Handwritten signature]*

jc997 U.S. PTO  
10/074274  
02/12/02

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 101 07 777.7

**Anmeldetag:** 16. Februar 2001

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Kontinuierlicher Prozess für die Synthese von  
nanoskaligen Edelmetallpartikeln

**IPC:** B 01 J, C 07 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. November 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

*[Handwritten signature]*

Wallner

**Kontinuierlicher Prozeß für die Synthese von nanoskaligen Edelmetallpartikeln**

Die vorliegende Erfindung betrifft die kontinuierliche Herstellung von nanoskaligen Edelmetallpartikeln auf SiH-haltigen Trägermaterialien und die Verwendung dieser edelmetallhaltigen Zusammensetzungen als Katalysator. Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren zur Generierung von nanoskaligen Edelmetallpartikeln enthaltend wenigstens die Schritte Imprägnierung der Trägermaterialien und sofort anschließende Trocknung durch Sprüh- oder Wirbelbetttechnologie – führt dann, gegebenenfalls nach thermischer Aktivierung, zu in der Katalyse von Oxidationsreaktionen aktiven Zusammensetzungen. Die katalytisch aktiven edelmetallhaltigen Zusammensetzungen zeigen hohe Selektivitäten und Produktivitäten und sehr lange Katalysatorstandzeiten ohne Desaktivierung. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel.

Zur Generierung von Goldpartikel auf Trägermaterialien werden in den Dokumenten US-A-5 623 090, WO-98/00413-A1, WO-98/00415-A1, WO-98/00414-A1, WO-00/59632-A1, EP-A1-0 827 779 und WO-99/43431-A1 als Verfahren Abscheidung-Ausfällung (Deposition-Precipitation), Coprecipitation, Imprägnierung in Lösung, Incipient-wetness, Kolloid-Verfahren, Sputtern, CVD, PVD und Mikroemulsion genannt.

Weiterhin beschreiben die genannten Dokumente eine heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Propenoxid mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Wasserstoff. Als Katalysatoren werden bevorzugt Systeme verwendet, bei denen Goldpartikel aus entsprechenden Goldvorläuferverbindungen mittels der Abscheidung-Ausfällungsmethode (deposition-precipitation) entweder auf anorganische Titandioxide (bevorzugt Anatase) oder auf anorganische titandioxidhaltige Siliziumdioxide aufgefällt wurden. Selbst die aktivsten Katalysatoren, die durch Imprägnierung der rein anorganischen Siliziumdioxidoberflächen mit Titanvor-

läuferverbindungen in Lösung und nachfolgender Goldbelegung durch Abscheidung-Ausfällung (deposition-precipitation) und anschließender Kalzinierung unter Luftatmosphäre erhaltenen Materialien zeigen relativ geringe Propenumsätze, deaktivieren äußerst rasch (typische Halbwertszeiten liegen bei 10-100 h) und können deshalb  
5 nicht in großtechnischen Anlagen eingesetzt werden.

Nachteilig bei der derzeit technisch üblichen deposition precipitation ist die Verwendung großer Mengen Lösungsmittel und die essentiell notwendige pH-Einstellung auf 7,5-10 mit Basen. Nur ein Teil der eingesetzten Goldverbindung gelangt als  
10 katalytisch aktive Spezies auf das Trägermaterial. Zusätzlich erfolgt die Herstellung batchweise und führt vor allem bei Verwendung von Katalysatorträgern auf Siliziumdioxidbasis zu einer ungewünscht breiten Edelmetallpartikelgrößenverteilung (4 bis  $\gg$  50 nm). Da in der Regel nur die Goldpartikel  $< 10$  nm katalytisch aktiv sind, ist die Methode deposition precipitation wenig effizient zur Generierung der kataly-  
15 tisch aktiven Goldpartikelgröße. Wegen der geringen Effizienz müssen unökonomisch große Goldkonzentrationen ( $\gg$  0,5 Gew.-%) auf die Trägermatrix aufgefällt werden.

Die Methoden Incipient Wetness und Lösungsmittelimprägnierung zur Erzeugung  
20 von Edelmetallpartikeln auf SiH-Gruppen tragenden Trägermaterialien werden in den älteren Anmeldungen DE 199 59 525 und DE 100 23 717 offenbart. Unter Incipient Wetness wird hier die Zugabe einer Lösung enthaltend lösliche Gold- und/oder Silberverbindungen zum Trägermaterial verstanden, wobei das Volumen der Lösung auf dem Träger kleiner, gleich oder geringfügig höher als das Porenvolumen des  
25 Trägers ist. Nach der Imprägnierung wird das Lösungsmittel rasch entfernt. Über die vorteilhafte Begrenzung der Kontaktzeiten während der Belegung wird nichts offenbart.

WO-00/59633-A1 offenbart ein Verfahren zur Synthese von Goldpartikeln auf Trägermaterialien, wobei anorganische Trägermaterialien im Schritt A mit einem löslichen Reduktionsmittel imprägniert werden und in Schritt B mit einer Goldvor-  
30

läuferverbindung imprägniert werden. Bevorzugt erfolgt Schritt A vor Schritt B. Als Reduktionsmittel werden vornehmlich organische Verbindungen eingesetzt, die später oxidativ entfernt werden können, wie Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Acetate, Alkohole, Amine.

5

Die nach WO-00/59633-A1 hergestellten Katalysatoren zeigen nur relativ geringe Aktivitäten bei der Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserstoff. Alle so hergestellten Katalysatoren desaktivieren relativ schnell über der Reaktionszeit und besitzen eine unvorteilhafte breite Goldpartikelgrößenverteilung auf den verwendeten Trägermaterialien.

10

DE-A1-197 09 101 und EP-A1-0 469 662 offenbaren eine Methode zur Erzeugung von goldhaltigen, bzw. edelmetallhaltigen Titansilikaliten, wobei ein Titansilikalit mit Goldlösung, bzw. Edelmetallverbindung imprägniert und getrocknet wird. Die Notwendigkeit, die Zeit der Imprägnierung zu begrenzen und der Einfluss auf die Größe der Metallpartikel wird nicht offenbart. Außerdem besitzen die Träger keine SiH-Gruppen.

15

Die beschriebenen Verfahren zur Katalysatorpräparation sind somit in Bezug auf die Methoden zur Herstellung der nanoskaligen Edelmetallpartikel höchst unzufriedenstellend. Für technische Prozesse, die mit wenig aktiven Katalysatoren arbeiten, werden riesige Reaktoren benötigt. Geringe Katalysatorstandzeiten bedingen Produktionsausfall während der Regenerierungsphase oder verlangen nach einem redundanten, kostenintensiven Produktionsweg.

20

25

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung eines technischen Verfahrens zur kontinuierlichen Herstellung von nanoskaligen Edelmetallpartikeln mit einer homogenen Größenverteilung auf einem Trägermaterial.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, neue Katalysatoren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu entwickeln, wobei der Edelmetallgehalt die minimal notwendige Menge zur Erlangung höchster Katalysatoraktivität betragen sollte.

- 5 Eine weitere Aufgabe bestand darin, einen in technischem Maßstab verfügbaren Katalysator zur Oxidation von Alkenen bereitzustellen.

- 10 Eine weitere Aufgabe bestand darin, wenigstens einige Nachteile der bekannten Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Metallteilchen auf Trägermaterialien zu beseitigen.

- 15 Die Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Edelmetallpartikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 0,01 – 10 nm auf einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial freie Si-H-Gruppen besitzt und mit wenigstens einer Edelmetallverbindung und/oder Edelmetallpartikeln für eine Zeitspanne kleiner als 2 Stunden in Kontakt gebracht wird und anschließend sofort getrocknet wird.

- 20 Als Edelmetalle sind insbesondere Gold, Silber oder Gemische aus Gold und Silber geeignet. Bevorzugt wird Gold. In einigen Fällen kann auch die Verwendung von Palladium und/oder Platin und/oder Ruthenium vorteilhaft sein. Es können auch mehrere Edelmetalle gleichzeitig verwendet werden.

- 25 Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Edelmetallpartikelgrößenverteilung, eventuell nach thermischer Behandlung, ist sehr eng. In der Regel sind 50 % der Partikel kleiner als 10 nm, bevorzugt 60 % der Partikel, besonders bevorzugt 65 % der Partikel.

- 30 Die Auswahl der Trägermaterialien ist nicht eingeschränkt. Die Trägermaterialien können organisch-anorganische Hybridmaterialien oder rein anorganische Materialien sein. Auch sind amorphe sowie kristalline Trägermaterialien gleichermaßen

geeignet.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Trägermaterialien ist weit variierbar. In einer bevorzugten Ausführungsform basieren die Trägermaterialien auf Silizium-oxid und/oder Siliziumdioxid.

Als Trägermaterialien werden weiterhin insbesondere organisch-anorganische Hybridmaterialien (Hybridträgermaterialien) bevorzugt. Organisch-anorganische Hybridmaterialien im Sinne der Erfindung sind organisch modifizierte Gläser, die bevorzugt in Sol-Gel-Prozessen über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen löslicher Vorläuferverbindungen entstehen und im Netzwerk nicht hydrolysierbare terminale und/oder verbrückende organische Gruppen enthalten. Diese Materialien und deren Herstellung ist in DE 199 59 525 und DE 100 23 717 offenbart, welche hiermit insbesondere für die Zwecke der US-Patentpraxis als Referenz in die vorliegende Anmeldung aufgenommen werden.

Die organisch-anorganischen und anorganischen Trägermaterialien mit Silanwasserstoffeinheiten werden bevorzugt über Sol-Gel-Prozesse hergestellt. Dies geschieht beispielsweise durch Mischen geeigneter, löslicher Verbindungen in einem Lösungsmittel, wonach durch Zugabe von Wasser und gegebenenfalls Katalysatoren (z.B. Säuren, Basen und/oder metallorganische Verbindungen und/oder Elektrolyten bzw. Ultraschall-Katalyse) die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion eingeleitet wird. Die Durchführung solcher Sol-Gel-Prozesse ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt. Der Sol-Gel-Prozeß basiert auf der Polykondensation hydrolysierter, kolloidal gelöster Metallkomponentengemische (Sol) unter Bildung eines Netzwerkes (Gel). Die Verwendung von Templaten führt zur Ausbildung von definierten Porenstrukturen. Die Art der Template ist nicht eingeschränkt.

Hybridträgermaterialien mit einem Anteil an im Sol-Gel-Netzwerk eingebauten und/oder eingelagerten freien Silizium-Wasserstoff Einheiten lassen sich besonders vorteilhaft aus Titan- und Silanvorläuferverbindungen herstellen. Beispiele für solche

Silanvorläuferverbindungen sind Monoalkoxysilane mit im Bereich von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Dialkoxysilane mit im Bereich von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Trialkoxysilane mit im Bereich von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Dialkoxymonohalogensilan mit im Bereich von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Monoalkoxydihalogensilan mit im Bereich von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Methylhydrocyclosiloxan, Trihalogensilan, Dihalogensilan, Monohalogensilan. Neben niedermolekularen können auch oligomere und polymere siliziumwasserstoffhaltigen Vorläuferverbindungen wie Poly(methylhydrosiloxane), Poly(dimethylhydrosiloxane-co-methylhydrosiloxane) terminiert mit z. B. Hydrid oder Trimethylsilyl, 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxan, Tri-n-hexylsilan und Triphenylsilan eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Titanvorläuferverbindungen wie Tetralkoxytitanate, mit Alkylgruppen von C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> wie iso-Butyl, tert-Butyl, n-Butyl, i-Propyl, n-Propyl, Ethyl, oder Titanalkoxykomplexe wie in US 6,090,961 beschrieben, z.B. (η<sup>5</sup>-tetramethylcyclopentadienyl)3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy)-dimethylsilyl-titaniumdimethoxide, oder andere organische Titanspezies wie Titanylacetylacetonat, Dicyclopentadienyltitandihalogenid, Titandihalogenialkoxid, Titanhalogentrialkoxid, Titansiloxane wie Diethoxysiloxane-ethyl-titanatcopolymer (kommerziell bei Gelest Inc. erhältlich), verwendet. Bei Halogensubstituenten wird Chlor und/oder Fluor bevorzugt. Es können auch Mischalkoxide von Titan mit anderen Elementen wie z. B. Titantriisopropoxyd-tri-n-butylstannoxid eingesetzt werden. Die Titanvorläuferverbindungen können auch in Gegenwart von komplexbildenden Komponenten wie z. B. Acetylaceton oder Ethylacetoacetat eingesetzt werden.

Ohne hieran gebunden sein zu wollen, nehmen wir an, dass Titan häufig über Heterosiloxanbindungen an Silizium gebunden ist.

Die Trägermaterialien können neben Titan- und/oder Siliziumanteilen auch Anteile von anderen Metallen aus der Gruppe 5 des Periodensystems nach IUPAC (1985), wie Vanadium, Niob und Tantal, bevorzugt Tantal, der Gruppe 3, bevorzugt Yttrium,

der Gruppe 4, bevorzugt Zirkon, der Gruppe 8, bevorzugt Fe, der Gruppe 15, bevorzugt Antimon, der Gruppe 13, bevorzugt Aluminium, Bor, Thallium und Metalle der Gruppe 14, bevorzugt Germanium, enthalten.

- 5 Die zusätzlichen Metalle (Promotoren) liegen häufig in oxidischer Form vor.

Bevorzugt enthalten die Trägermaterialien neben Titan- und/oder Siliziumanteilen Oxide ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Molybdän, Vanadium, Scandium, Germanium, Aluminium, Bor, Zirkonium oder Kombinationen von zwei oder mehr der genannten Metalle.

- 10 Die eingebauten Promotoren „M“ liegen in den Trägermaterialien in der Regel dispers vor. Die chemische Zusammensetzung dieser Materialien lässt sich über weite Bereiche variieren. Der Anteil des Promotorelementes liegt bezogen auf Siliziumoxid im Bereich von 0-12 mol-%, bevorzugt bei 0-4 mol-%. Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Promotoren eingesetzt werden. Die Promotoren werden im Falle von Hybridträgermaterialien bevorzugt in Form von im jeweiligen Lösungsmittel löslichen Promotor-Vorläuferverbindungen, wie Promotorsalzen und/oder Promotor-organischen Verbindungen, und/oder Promotor-organisch-anorganischen Verbindungen eingesetzt. Die Wahl der Promotorvorläuferverbindungen ist nicht eingeschränkt. Bevorzugt werden lösliche Metallverbindungen wie Nitrate, Halogenide, Acetylacetonate, Acetate usw.

- 25 Diese Promotoren können sowohl die katalytische Aktivität der Zusammensetzung als auch die Standzeit der Zusammensetzung bei katalytischen Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen erhöhen.

- 30 Bevorzugt werden Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche. Die spezifische Oberfläche sollte vorteilhaft  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt im Bereich von  $10\text{-}700 \text{ m}^2/\text{g}$  betragen.



Die Trägermaterialien können mikro-, und/oder meso-, und/oder makroporös sein. Obwohl rein mikroporöse Systeme ebenfalls geeignet sind, werden mischporige Systeme aus Mikro- und Mesoporen bevorzugt. Ein Anteil von Makroporen hat in der Regel keinen negativen Einfluss.

5

Weiterhin eignen sich Trägermaterialien mit modifizierter Oberfläche. Modifizierte Oberfläche im Sinne der Erfindung bedeutet, dass der Anteil der Oberflächenhydroxylgruppen durch kovalente oder koordinative Anbindung von Gruppen ausgewählt aus Siliziumalkyl-, Siliziumaryl-, fluorhaltigen Alkyl- und/oder fluorhaltigen Arylgruppen verringert wurde.

10

Ganz besonders werden organisch-anorganische Hybridmaterialien mit modifizierter Oberfläche bevorzugt.

15

In einer Ausführungsform der Erfindung kann man eine Lösung, Suspension oder Dispersion der Edelmetallverbindung, bzw. Edelmetallpartikel, in einem anorganischen oder organischen Lösungsmittel in Kontakt mit dem Trägermaterial bringen (Imprägnierung der Trägermaterialien). Bevorzugt werden anorganische Lösungsmittel wie Wasser für hydrophile Trägermaterialien und organische Lösungsmittel wie Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol), Ketone, Ether usw. für hydrophobe Trägermaterialien wie z.B. für Hybridmaterialien verwendet. Es können auch Mischungen von anorganischen und organischen Lösungsmitteln verwendet werden.

20

Die erfindungsgemäße Imprägnierung der Trägermaterialien erfolgt bevorzugt für eine genau definierte Zeit. Je nach Art des Trägermaterials wie Polarität, Reduktionspotential, Oberfläche dauert die Imprägnierung weniger als 2 h, bevorzugt weniger als 1 h und besonders bevorzugt weniger als 0,5 h. Im folgenden wird diese Imprägnierung für nur kurze Zeit als kurzzeit-Imprägnierung bezeichnet. In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung werden Imprägnierzeiten von <10 min, besonders bevorzugt <1 min gewählt.

30

Die kurzzeit-Imprägnierung der Trägermaterialien kann in jedem geeigneten Gefäß erfolgen. Die kurzzeit-Imprägnierung mit einer Lösung, einer Suspension oder einer Dispersion der Edelmetallverbindungen bzw. -partikeln erfolgt bevorzugt in einem Rohrreaktor. Zur besseren Vermischung im Rohrreaktor werden vorteilhaft statische Mischelemente verwendet. Weiterhin vorteilhaft ist eine definierte Verweilzeit (wel-

5 che die Imprägnierzeit maßgeblich beeinflusst). Die Verweilzeit beträgt vorzugsweise kleiner 2 h, bevorzugt kleiner 0,5 h und besonders bevorzugt kleiner als 20 min.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die kurzzeit-Imprägnierung voll kontinuierlich, indem ein Fluss A, bestehend aus z.B. einer Trägermaterial-Lösungsmittel-Suspension mit einem Fluss B, bestehend aus einer Lösung oder Dispersion der Edelmetallverbindung, bzw. Edelmetallpartikel, intensiv vermischt werden, und anschließend der Gesamtfluss A+B zur Erreichung der optimalen Verweil-

15 zeit eine vorher ausgelegte Rohrstrecke, vorteilhaft mit statischen Mischelementen versehen, durchläuft. Fluss B kann auch eine lösungsmittelfreie Edelmetallverbindung oder ein Edelmetallkolloid, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel, enthalten.

Die Art der Vermischung von Strom A und Strom B ist nicht festgelegt. Es können auch Düsen zur Verbesserung der Durchmischung eingesetzt werden. In einer Aus-

20 führungsform der Erfindung wird ein Strahldispersgator eingesetzt. Andere Vermischungen wie z. B. durch Rühren, Ultraschall usw. sind ausdrücklich auch Gegenstand der Erfindung.

25 Nach intensiver Vermischung von Fluss A mit Fluss B und einer definierten Verweilzeit wird das Lösungsmittel entfernt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es notwendig, das Lösungsmittel nach einer definierten Verweilzeit schnell zu entfernen. Die gesamte Verweilzeit des Lösungsmittels beträgt <2 Stunden, bevorzugt <10 min und besonders bevorzugt <5 min.

30

Alle bekannten Methoden zur Lösungsmittelentfernung wie z. B. Vakuum, große Gasmengen, Temperatur, Filtration, usw. können benutzt werden.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zur Entfernung des Lösungsmittels die Sprühtrocknungstechnologie oder die Wirbelschichttechnologie verwendet. Das Lösungsmittel kann somit nach einer definierten Verweilzeit ausreichend rasch und schonend entfernt werden.

10 Je nach Ausführung der Sprühtrocknungs- und/oder Wirbelschichttechnologie können die edelmetallhaltigen Trägermaterialien zu edelmetallhaltigen Feinpulvern oder zu staubfreieren und besser fließfähigen Materialien überführt werden. Mittels dieser Trocknungstechnologien können u. a. feine Pulver, Feingranulate und/oder Feinagglomerate erhalten werden.

15 Die mittels der Sprühtrocknungs- und/oder Wirbelschichttechnologie hergestellten Zusammensetzungen zeigen besonders einheitliche Eigenschaften, wie Restfeuchte, Schüttdichte, Rieselfähigkeit, Verpreßbarkeit usw.

20 Die Verwendung der Art der Gasströme zur Trocknung nach der Sprüh- bzw. Wirbelschichttechnologie ist nicht eingeschränkt. Vorteilhaft gelingt die Trocknung in Gegenwart von Luft und/oder Inertgasatmosphären und/oder -strömen. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Inertgasen wie Stickstoff, Helium, Argon oder Gemische davon. Auch Wasserstoff oder ein Gemisch aus Wasserstoff und Inertgasen kann zur Entfernung der Restfeuchte verwendet werden.

25 Die Temperaturen bei der Sprühtrocknung bzw. Wirbelschichttrocknung sind ebenfalls nicht eingeschränkt. Vorteilhaft sind Temperaturen kleiner 600°C, bevorzugt kleiner 300°C, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 280°C.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann das Verfahren auch mehrfach hintereinander durchgeführt werden. Somit werden in jedem Durchgang neue Edelmetallpartikel erzeugt.

5 Die Trägermaterialien können vor und/oder nach der Edelmetallbelegung durch thermische Behandlung im Bereich von 100-1200°C in verschiedenen Atmosphären und/oder Gasströmen wie Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid weiter aktiviert werden.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform gelingt die thermische Aktivierung bei 120-600°C in Luft oder in sauerstoffhaltigen Gasen wie Sauerstoff, oder Sauerstoff-Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Edelgas-Gemischen oder Kombinationen davon.

15 Bevorzugt erfolgt die thermische Aktivierung jedoch im Bereich von 120-1200°C unter Inertgasatmosphären bzw. -strömen wie Stickstoff und/oder Wasserstoff und/oder Edelgasen und/oder Methan oder Kombinationen davon.

20 Besonders bevorzugt ist die Aktivierung der im erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen edelmetallhaltigen Zusammensetzungen unter Inertgasen im Bereich von 150-600°C.

25 Es kann aber auch vorteilhaft sein, die edelmetallfreien Trägermaterialien bei Temperaturen im Bereich von 200-1200°C thermisch zu behandeln, diese dann mit Edelmetall zu belegen und anschließend erneut bei 150-600°C thermisch nachzubehandeln. Je nach gewählter Aktivierungstemperatur verändern chemische Prozesse die Struktur der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen. So können z.B. die organisch-anorganischen Hybridzusammensetzungen nach der thermischen Behandlung Siliziumoxycarbideinheiten enthalten. Die thermisch aktivierten Zusammensetzungen zeigen häufig eine signifikant höhere katalytische Aktivität und eine verlängerte  
30 Standzeit im Vergleich zu bekannten Katalysatoren.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich auch bei SiH-freien Trägermaterialien vorteilhaft zur Generierung von Metall- und/oder Metalloxidpartikel im unteren nanoskaligen Bereich einsetzen.

5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die im erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen edelmetallhaltigen Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung Si-H-Gruppen und Edelmetallpartikel auf einem Trägermaterial enthält und mehr als 50 % der Edelmetallpartikel einen Durchmesser von kleiner 10 nm haben.

10 Bevorzugt haben 55 % der Edelmetallpartikel einen Durchmesser von kleiner 10 nm, ganz besonders bevorzugt 60 %.

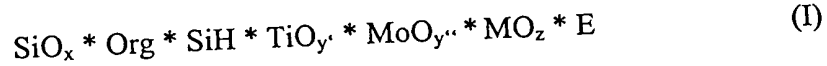
15 Weiterhin bevorzugt haben 50 % der Edelmetallpartikel einen Durchmesser von kleiner 9 nm, besonders bevorzugt 50 % der Edelmetallpartikel einen Durchmesser von kleiner 8 nm.

20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten Edelmetallpartikel mit einem Durchmesser kleiner 10 nm auf bevorzugt organisch-anorganischen Hybridmaterial Trägermaterial. Das Edelmetall liegt häufig als Elementpartikel (Analyse durch X-ray absorption spectroscopy) vor. Edelmetallanteile können auch in einem höheren Oxidationszustand wie in Edelmetallionen, oder geladene -cluster vorliegen. Nach TEM-Aufnahmen zu urteilen, liegt ein großer Anteil des vorhandenen Edelmetalls auf der äußeren und inneren Oberfläche des Trägermaterials vor. Es handelt sich  
25 bevorzugt um neutrale und/oder geladene Edelmetallcluster im Nanometermaßstab. Bevorzugt besitzen die Goldpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,3 bis 10 nm, bevorzugt 0,9 bis 9 nm und besonders bevorzugt 1,0 bis 8 nm. Bevorzugt besitzen die Silberpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 50 nm, bevorzugt 0,5 bis 20 nm und besonders bevorzugt 0,5 bis 15 nm.

30

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können im getrockneten Zustand näherungsweise durch folgende empirische allgemeine Formel (I) beschrieben werden (die nach Modifizierung gebildeten Reste an der Oberfläche und gegebenenfalls unvollständig abreagierte Gruppen werden hier nicht berücksichtigt):

5



SiO<sub>x</sub> steht für Siliziumoxid, Org bedeutet in der Formel die, vorzugsweise im Sol-Gel-Prozess aus den organisch-anorganischen Vorläufern gebildeten, nicht hydrolysierbaren organischen Bestandteile, SiH gibt den molaren Anteil an SiH-Einheiten an, TiO<sub>y'</sub> steht für Titanoxid, vorzugsweise als Titan-Silizium Heterosiloxan Spezies, MoO<sub>y''</sub> steht für Molybdänoxid, M ist ein Promotor, bevorzugt Oxide von Ta, Fe, Sb, V, Nb, Zr, Al, B, Ti, Y, Ge oder Kombinationen davon, E bedeutet Edelmetall (Gold und/oder Silber und/oder Palladium und/oder Platin und/oder Ruthenium) und x, y', y'' und z stehen für die effektiv notwendige Anzahl an Sauerstoff um die Valenzen von den organisch-anorganisch bzw. rein anorganischen Elementen Si, Ti, Mo und M abzusättigen.

15

Die oben bezeichnete edelmetallhaltige Zusammensetzung (I) lässt sich über weite Bereiche variieren.

20

Bezogen auf Siliziumoxid kann der Anteil von Org in Molprozent zwischen 0 und 200 % betragen. Bevorzugt liegt er zwischen 5 und 200 %, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 %. Der molare Anteil an Silanwasserstoff-Einheiten, bezogen auf Siliziumoxid kann zwischen 0,01 und 100 mol-% variieren. Bevorzugt liegt der Anteil zwischen 0,05 und 80 %, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 50 mol-%. Der Anteil von Titanoxid liegt bezogen auf Siliziumoxid zwischen 0 und 20 mol-%, bevorzugt zwischen 0,3 und 8,0 %, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6,0 %. Der Anteil von Molybdänoxid liegt bezogen auf Siliziumoxid zwischen 0 und 20 mol-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 7,0 %, besonders bevorzugt zwischen 0,05 und 5,0 %. Der Anteil von MO<sub>z</sub> liegt bezogen auf Siliziumoxid zwischen 0 und

25

30

12 mol-%. Der Anteil von E liegt bezogen auf die Edelmetall-freie Zusammensetzung zwischen 0,001 und 20 Gew.-%. Die Goldkonzentration sollte im Bereich von 0,001 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,005-1,5 Gew.-% Gold betragen. Die Silberkonzentration sollte im Bereich von 0,005 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,02 bis 10 Gew.-% Silber betragen.

Besonders bevorzugte Zusammensetzungen auf organisch-anorganischen Hybrid-trägermaterialien enthalten bezogen auf Siliziumoxid zwischen 0 und 20 mol-% Titan, bevorzugt zwischen 0,5 und 10 mol-%, besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 8 mol-%. Das Titan liegt in der Regel in oxidischer Form vor und ist bevorzugt chemisch über Si-O-Ti-Bindungen homogen in das organisch-anorganische Hybridmaterial eingebaut oder angebunden.

Vorteilhaft ist, dass die Edelmetallpartikel überwiegend in Durchmessern von kleiner 10 nm vorliegen und somit in Oxidationsreaktionen von Kohlenwasserstoffen aktiv sind. Edelmetallpartikel mit Durchmessern von größer 10 nm sind weniger katalytisch aktiv und somit häufig nutzlos. Daher enthalten übliche Katalysatoren mehr Edelmetallpartikel als eigentlich nötig. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten hingegen nur geringfügig mehr als die minimale Edelmetallbeladung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Katalysatoren, insbesondere in einem Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen.

Die erfindungsgemäßen edelmetallhaltigen Zusammensetzungen können als Katalysatoren zur, bevorzugt partiellen, Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel eingesetzt werden. Dabei werden gleiche oder sogar höhere Katalysatorproduktivitäten und -standzeiten verglichen mit den in DE 199 59 525 und DE 100 23 717 offenbarten Zusammensetzungen erreicht.

Jedoch können die in dieser Anmeldung beschriebenen Zusammensetzungen in einem kontinuierlich arbeitenden Verfahren mit Edelmetallpartikeln belegt werden. Auf diese Weise können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in beliebiger Menge hergestellt werden, was bei den in DE 199 59 525 und DE 100 23 717 offenbarten Zusammensetzungen nicht der Fall ist.

Bei der katalytischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen, z.B. Propen, in Gegenwart von Wasserstoff entsteht immer Wasser als Koppelprodukt zum entsprechenden selektiven Oxidationsprodukt. Wasser kann aber unter den Reaktionsbedingungen auch durch die direkte Oxidation von Wasserstoff entstehen. Die erfindungsgemäßen edelmetallhaltigen Zusammensetzungen verhindern zusätzlich weitgehend die unerwünschte direkte Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser und senken somit den Verbrauch von unnötig viel Wasserstoff.

Unter dem Begriff Kohlenwasserstoff werden ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Olefine oder Alkane verstanden, die auch Heteroatome wie N, O, P, S oder Halogene enthalten können. Die zu oxidierende organische Komponente kann azyklisch, monozyklisch, bityklisch oder polyzyklisch und kann monoolefinisch, diolefinisch oder polyolefinisch sein. Bei organischen Komponenten mit zwei oder mehreren Doppelbindungen können die Doppelbindungen konjugiert und nichtkonjugiert vorliegen. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffe oxidiert, aus denen solche Oxidationsprodukte gebildet werden, deren Partialdruck niedrig genug liegt, um das Produkt ständig vom Katalysator zu entfernen. Bevorzugt sind ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 20 Kohlenwasserstoffatomen, insbesondere Ethen, Ethan, Propen, Propan, Isobutan, Isobutylen, 1-Buten, 2-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Pentan, 1-Hexen, Hexene, Hexan, Hexadien, Cyclohexen, Benzol.

Die geträgerten Zusammensetzungen können hierbei in jeder beliebigen physikalischen Form eingesetzt werden, z.B. gemahlene Pulver, sphärische Partikel, Feinagglomerate, Pellets, Extrudate, Feingranulate, Granulate usw.



Die erfindungsgemäßen edelmetallhaltigen Zusammensetzungen können bei Temperaturen  $>20^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt im Bereich von  $80-250^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt im Bereich von  $120-215^{\circ}\text{C}$  eingesetzt werden. Bei den hohen Temperaturen kann in gekoppelten Anlagen Dampf als Energieträger erzeugt werden. Bei geschickter Verfahrensführung kann der Dampf z.B. zur Produktaufarbeitung genutzt werden.

Vorteilhaft wird die Gasphasenreaktion bei erhöhten Reaktionsdrücken durchgeführt. Bevorzugt werden Reaktionsdrücke  $>1$  bar, besonders bevorzugt 2-50 bar.

Die Katalysatorbelastung kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt werden Katalysatorbelastungen von 0,5-100 l Gas pro Gramm Katalysator und Stunde verwendet, besonders bevorzugt werden Katalysatorbelastungen von 2-50 l Gas pro Gramm Katalysator und Stunde gewählt.

Eine bevorzugte Verwendung ist die Gasphasenreaktion von Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserstoff und der erfindungsgemäßen edelmetallhaltigen Zusammensetzung. Hierbei werden selektiv aus Olefinen Epoxide, aus gesättigten sekundären Kohlenwasserstoffen Ketone und aus gesättigten tertiären Kohlenwasserstoffen Alkohole erhalten. Die Katalysatorstandzeiten liegen je nach verwendetem Edukt bei einigen Wochen, Monaten, oder länger.

Das relative molare Verhältnis von Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und optional einem Verdünnungsgas ist in weiten Bereichen variierbar.

Die molare Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs in Bezug auf die Gesamt-molzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und eventuell Verdünnungsgas kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird ein Überschuß von Kohlenwasserstoff, bezogen auf eingesetzten Sauerstoff (auf molarer Basis) eingesetzt. Der Kohlenwasserstoffgehalt liegt typischerweise größer 1 mol-% und kleiner

als 96 mol-%. Bevorzugt werden Kohlenwasserstoffgehalte im Bereich von 5 bis 90 mol-%, besonders bevorzugt von 20 bis 85 mol-% eingesetzt.

5 Der Sauerstoff kann in verschiedenster Form eingesetzt werden, z.B. molekularer Sauerstoff, Luft und Stickstoffoxid. Molekularer Sauerstoff wird bevorzugt. Der molare Sauerstoffanteil in Bezug auf die Gesamtmolzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas kann in weiten Bereichen variiert werden. Bevorzugt wird der Sauerstoff im molaren Unterschuß zum Kohlenwasserstoff eingesetzt. Bevorzugt werden im Bereich von 1-30 mol-%, besonders bevorzugt 5-25  
10 mol-% Sauerstoff eingesetzt.

In Abwesenheit von Wasserstoff zeigen die erfindungsgemäßen geträgerten Zusetzungen nur sehr geringe Aktivität und Selektivität. Bis 200°C ist die Produktivität in Abwesenheit von Wasserstoff gering, bei Temperaturen größer 220°C werden neben  
15 Partialoxidaionsprodukten größere Mengen Kohlendioxid gebildet. Es kann jede bekannte Wasserstoffquelle genutzt werden, wie z.B. reiner Wasserstoff, Cracker-Wasserstoff, Synthesegas oder Wasserstoff aus Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann der Wasserstoff auch in einem vorgeschalteten Reaktor in situ erzeugt werden, z.B. durch  
20 Dehydrierung von Propan oder Isobutan oder Alkoholen wie z.B. Isobutanol. Der Wasserstoff kann auch als Komplex-gebundene Spezies, z.B. Katalysator-Wasserstoffkomplex, in das Reaksystem eingeführt werden. Der molare Wasserstoffanteil - in Bezug auf die Gesamtmolzahl aus Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Verdünnungsgas - kann in weiten Bereichen variiert werden. Typische Wasserstoff-  
25 gehalte liegen bei größer als 0,1 mol-%, bevorzugt bei 2-80 mol-%, besonders bevorzugt bei 3-70 mol-%.

Zu den essentiell notwendigen oben beschriebenen Eduktgasen kann optional auch ein Verdünnungsgas, wie Stickstoff, Helium, Argon, Methan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder ähnliche, sich überwiegend inert verhaltende Gase, eingesetzt werden. Auch Mischungen der beschriebenen Inertkomponenten können eingesetzt werden.  
30

den. Der Inertkomponentenzusatz ist zum Transport der freiwerdenden Wärme dieser exothermen Oxidationsreaktion und aus sicherheitstechnischen Gesichtspunkten oft günstig. Wird der erfindungsgemäße Prozess in der Gasphase durchgeführt, werden bevorzugt gasförmige Verdünnungskomponenten wie z.B. Stickstoff, Helium, Argon, Methan und evtl. Wasserdampf und Kohlendioxid verwendet. Wasserdampf und Kohlendioxid sind zwar nicht völlig inert, bewirken aber bei kleinen Konzentrationen (<2 Vol.-%) häufig einen positiven Effekt.

Bei Ausführung der Erfindung in der Flüssigphase wird zweckmäßigerweise eine oxidationsstabile und thermisch stabile inerte Flüssigkeit gewählt (z.B. Alkohole, Polyalkohole, Polyether, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silikonöle). Die erfindungsgemäßen geträgerten Zusammensetzungen sind auch in der Flüssigphase zur Oxidation von Kohlenwasserstoffe geeignet. Sowohl in Gegenwart von organischen Hydroperoxiden (ROOH) werden z. B. Olefine in der Flüssigphase selektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt, als auch in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff werden Olefine in der Flüssigphase selektiv an den beschriebenen Katalysatoren zu Epoxiden umgesetzt.

Wir haben gefunden, dass die oben beschriebenen selektive Oxidationsreaktion eine große Katalysator-Struktursensitivität aufweist. Bei Vorliegen von nanodispersen Gold- und/oder Silberpartikeln auf/in der geträgerten Zusammensetzung wurde eine vorteilhafte Erhöhung der Produktivität zum selektiven Oxidationsprodukt beobachtet.

Die Eigenschaften des Trägers lassen sich außerdem durch den Einbau von anderen oxophilen Elementen als Silizium wie Bor, Aluminium, Yttrium, Tantal, Zirkon oder Titan vorteilhaft beeinflussen. Die Auswahl dieser Heteroatome ist erfindungsgemäß auf Elemente beschränkt, die über redoxstabile Oxidationsstufen verfügen.

Das räumlich enge Zusammenspiel von Gold und/oder Silber und Titan- und/oder Molybdän-Zentren auf dem Trägermaterial arbeitet besonders effizient, d.h. es werden exzellente Epoxidationskatalysatoren in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff erhalten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen lassen sich ver-  
5 fahrerntechnisch problemlos und kostengünstig im technischen Maßstab herstellen.

Überraschend haben wir gefunden, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen im Vergleich zu bisher bekannten Katalysatorsystemen zur katalytischen Oxidation von Alkenen und Alkanen eine um mehrere Größenordnung höhere katalytische  
10 Aktivität und hohe Katalysatorstandzeiten zeigen.

Die nach Monaten geringfügig desaktivierten Katalysatoren lassen sich häufig sowohl thermisch mit sauerstoffhaltigen Gasen oder mit Inertgasen bei einer Temperatur zwischen 200 und 500°C regenerieren, als auch durch Waschen und/oder  
15 Extrahieren mit geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Alkoholen, Aceton, Toluol, DMSO, Wasser, Wasser-Tensid oder mit verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen (z. B. 3-10 %ige  $H_2O_2$ -wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung) häufig wieder regenerieren.

Die charakteristischen Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden an Hand von Katalysatorpräparationen und katalytischen Testreaktion in den folgenden Beispielen veranschaulicht.  
20

Es versteht sich von selbst, dass die Erfindung nicht auf die nachfolgenden Beispiele  
25 beschränkt ist.

## Beispiele

### Vorschrift zum Test der Katalysatoren (Testvorschrift)

- 5 Es wurde ein Metallrohrreaktor mit 10 mm Innendurchmesser und 20 cm Länge eingesetzt, welcher mittels eines Ölthermostaten temperiert wurde. Der Reaktor wurde mit einem Satz von vier Massendurchflußregler (Kohlenwasserstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff) mit Eduktgasen versorgt. Zur Reaktion wurden 500 mg Katalysator bei 160°C und 3 bar vorgelegt. Die Standardkatalysatorbelastung lag bei
- 10 3 l Gas / (g Kat. x h). Als „Standardkohlenwasserstoff“ wurde Propen beispielhaft ausgewählt. Zur Durchführung der Oxidationsreaktionen wurde ein Gasstrom, nachfolgend immer als Standard-Gaszusammensetzung bezeichnet, ausgewählt:  $C_3H_6$  /  $H_2$  /  $O_2$  / : 60 / 30 / 10 %. Die Reaktionsgase wurden gaschromatographisch quantitativ analysiert. Die gaschromatographische Auftrennung der einzelnen Reaktions-
- 15 produkte erfolgte durch eine kombinierte FID/WLD-Methode, bei der drei Kapillarsäulen durchlaufen werden:

FID: HP-Innowax, 0,32 mm Innendurchmesser, 60 m lang, 0,25 µm Schichtdicke.

WLD: Hintereinanderschaltung von

- 20 HP-Plot Q, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 20 µm Schichtdicke

HP-Plot Molsieve 5 A, 0,32 mm Innendurchmesser, 30 m lang, 12 µm Schichtdicke.

### Beispiel 1

- 25 Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus einem Silizium- und titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial mit freien Silanwasserstoffeinheiten, welches mit Goldteilchen (0,05 Gew.-%) über eine Kombination von kurzzeit-Imprägnierung & Sprühtrocknung belegt wurde. Kontaktzeit (Imprägnierzeit) zwischen der Goldvorläuferlösung und dem Trägermaterial beträgt
- 30 50 sec.

245 g Methyltrimethoxysilan (1798 mmol) und 120 g Methanol (p.A.) wurden mit 38 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und die Mischung 1 Stunde gerührt. Anschließend wurden 22 g Tetrabutoxytitan zugegeben, die Mischung weitere 10 Minuten gerührt, eine Lösung von 33 g Triethoxysilan zugegeben, erneut 10 Minuten gerührt, unter Rühren mit einer Mischung von 18 g einer 0,1 n Lösung von p-Toluolsulfonsäure in Wasser versetzt und schließlich stehen gelassen. Der Ansatz erreicht nach ca. 6 min den Gelpunkt. Nach einer Alterungszeit von 12 h wurde das Gel gemörsert und 8 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet.

10 In einem Gefäß wird eine Lösung von 0,5 g 30 %  $\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$  in 1 l Methanol vorgelegt. In einem zweiten Behälter wird eine Suspension von 150 g titanhaltiges Hybridträgermaterial in 1 l Methanol vorgelegt und gerührt. Aus diesen Behältern wird kontinuierlich die Träger-Suspension und die Goldvorläuferlösung entnommen und in einem Rohr zusammengeführt und zur Düse eines Sprühtrockners gepumpt.

15 Im Rohr befinden sich statische Mischelemente. Die Verweilzeit zwischen dem Zusammentreffen von Suspension und Lösung der Goldverbindung und dem Eintritt in den Sprühtrockner beträgt 50 Sekunden. Im Sprühtrockner betrug die Temperatur des Stickstoffstroms 130 – 150°C. Das farblose Pulver, das sich am Ausgang des Sprühtrockners sammelt, hat eine Restfeuchte von 2,1%. Die Belegung beträgt 0,032 Gew. % Gold auf der Oberfläche. Die Goldpartikel auf der Oberfläche des Trägermaterials haben eine enge Partikelgrößenverteilung. Die Goldpartikel haben einen

20 Durchmesser von 2 bis maximal 10 nm.

Das Pulver wird anschließend bei 400°C 4 Stunden unter Stickstoff getempert.

25 Gemäß der Testvorschrift wurden 500 mg katalytisch aktive goldhaltige Zusammensetzung als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 150 g PO/(kg Hybridmaterial x h), welche nach 8 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 140 g PO/(kg Hybridmaterial

30 x h) ein.

### Beispiel 2

5 Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus einem Silizium- und titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial mit freien Silanwassereinheiten, welches mit Goldteilchen (0,05 Gew.-%) über eine Kombination von kurzzeit-Imprägnierung & Sprühtrocknung belegt wurde. Kontaktzeit zwischen der Goldvorläuferlösung und dem Trägermaterial beträgt 13 sec.

10 Die Synthese des Trägermaterials und die nachfolgend kontinuierliche Synthese von feinen Goldpartikeln erfolgt analog Beispiel 1, aber bei der Kombination von kurzzeit-Imprägnierung & Sprühtrocknung beträgt die Verweilzeit zwischen dem Zusammentreffen von Suspension und Lösung der Goldverbindung und dem Eintritt in den Sprühtrockner 13 Sekunden. Die Belegung beträgt 0,026 Gew. % Gold auf der Oberfläche. Die Goldpartikel auf der Oberfläche des Trägermaterials haben einen Durchmesser von maximal 10 nm.

15 Das Pulver wird anschließend bei 400°C 4 Stunden unter Stickstoff getempert.

20 Gemäß der Testvorschrift wurden 500 mg katalytisch aktive goldhaltige Zusammensetzung als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 135 g PO/(kg Hybridmaterial x h), welche nach 7 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 130 g PO/(kg Hybridmaterial x h) ein.

### 25 Beispiel 3

30 Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus einem Silizium- und titanhaltigen, organisch-anorganischen Hybridmaterial mit freien Silanwassereinheiten, welches mit Goldteilchen (0,05 Gew.-%) über eine Kombination von kurzzeit-Imprägnierung & Sprühtrocknung belegt wurde. Im Sprühtrockner betrug die Temperatur des Stickstoffstroms 200°C.

Die Synthese des Trägermaterials und die nachfolgend kontinuierliche Synthese von feinen Goldpartikeln erfolgt analog Beispiel 2, aber im Sprühtrockner betrug die Temperatur des Stickstoffstroms 200°C. Das Pulver wird anschließend bei 400°C 4 Stunden unter Stickstoff getempert.

5

Gemäß der Testvorschrift wurden 500 mg katalytisch aktive goldhaltige Zusammensetzung als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 95 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 160 g PO/(kg Hybridmaterial mit x h), welche nach 9 h erreicht wurde, pendelte sich nach 10 Tagen auf 140 g PO/(kg Hybridmaterial x h) ein.

10

#### Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus Titansilikalit TS 1, welcher mit Goldteilchen (0,05 Gew.-%) über eine Kombination von kurzzeit-Imprägnierung & Sprühtrocknung belegt wurde. Die Kontaktzeit zwischen der Goldvorläuferlösung und dem Trägermaterial beträgt 60 sec.

15

Die Synthese von TS 1 erfolgt analog US 4410501. Die Generierung der nanoskaligen Goldpartikel erfolgt analog Beispiel 3, aber die Kontaktzeit zwischen der Goldvorläuferlösung und dem Trägermaterial bis zur Düse der Sprühtrocknung betrug 60 sec.

20

Gemäß der Testvorschrift wurden 500 mg katalytisch aktive goldhaltiges TS 1 als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 94 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 80 g PO/(kg goldhaltiges TS 1 x h), welche nach 2 h erreicht wurde, sinkt nach 24 h auf 60 g PO/(kg goldhaltiges TS 1 x h), nach weiteren 24 h auf 45 g PO/(kg goldhaltiges TS 1 x h) und nach weiteren 24 h auf 30 g PO/(kg goldhaltiges TS 1 x h) ab.

25

30



Beispiel 5

5 Dieses Beispiel beschreibt die Präparation eines Katalysators, bestehend aus einem SiH-haltigen TS 1-Analogen, welcher mit Goldteilchen (0,05 Gew.-%) über eine Kombination von kurzzeit-Imprägnierung & Sprühtrocknung belegt wurde. Die Kontaktzeit zwischen der Goldvorläuferlösung und dem Trägermaterial beträgt 60 sec.

10 Die Synthese von TS 1 erfolgt analog US 4410501, aber das Trägermaterial enthält zusätzlich 2 mol.-% SiH (Triethoxysilan als Precursor). Die Generierung der nanoskaligen Goldpartikel erfolgt analog Beispiel 4.

15 Gemäß der Testvorschrift wurden 500 mg katalytisch aktive goldhaltiges TS 1 als Katalysator eingesetzt. Es wurde eine konstante PO-Selektivitäten von 94 % erreicht. Die Katalysatorproduktivität von 100 g PO/(kg Au- und SiH-haltiges TS 1 x h), welche nach 3 h erreicht wurde, sinkt nach 24 h auf 90 g PO/(kg Au- und SiH-haltiges TS 1 x h), nach weiteren 24 h auf 85 g PO/(kg Au- und SiH-haltiges TS 1 x h) und nach weiteren 48 h auf 48 g PO/(kg Au- und SiH-haltiges TS 1 x h) ab.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Edelmetallpartikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 0,01 – 10 nm auf einem Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial freie Si-H-Gruppen besitzt und mit  
5 wenigstens einer Edelmetallverbindung und/oder Edelmetallpartikeln für eine Zeitspanne kleiner als 2 Stunden in Kontakt gebracht wird und anschließend sofort getrocknet wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein organisch-anorganische Hybridmaterial ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Gold, Silber oder  
15 einem Gemisch aus Gold und Silber.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktzeit kleiner 0,5 Stunden beträgt.
- 20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung mittels Sprüh- oder Wirbelschichtverfahren erfolgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass das  
25 Trägermaterial vor und/oder nach dem Kontakt mit der Edelmetallverbindung thermisch behandelt wird.
7. Zusammensetzung enthaltend Edelmetallpartikel auf einem SiH-haltigen Trägermaterial, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 50 % der Edelmetallpartikel einen Durchmesser im Bereich von 0,1-10 nm besitzen.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein organisch-anorganische Hybridmaterial ist.
- 5 9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Siliziumoxid und bezogen auf Siliziumoxid im Bereich von 0-20 mol-% Titanoxid sowie gegebenenfalls weitere Fremdoxide enthält.
- 10 10. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 7 - 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Siliziumoxid und bezogen auf Siliziumoxid im Bereich von 0-20 mol-% Molybdänoxid sowie gegebenenfalls weitere Fremdoxide enthält.
- 15 11. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Si-H-Gruppen bezogen auf den Siliziumoxidgehalt im Bereich von 0,01-80 mol-% enthält.
12. Verwendung der Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 11 als Katalysator.
- 20 13. Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und einem Reduktionsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 11 als Katalysator einsetzt.
- 25 14. Verfahren zur partiellen Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von molekularem Sauerstoff und Wasserstoff sowie gegebenenfalls weiteren Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 - 11 als Katalysator einsetzt.
- 30 15. Verfahren gemäss Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass Propen zu Propenoxid oxidiert wird.

Kontinuierlicher Prozeß für die Synthese von nanoskaligen Edelmetallpartikeln

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft die kontinuierliche Herstellung von nanoskaligen Edelmetallpartikeln auf SiH-haltigen Trägermaterialien, die Zusammensetzungen selbst und die Verwendung dieser edelmetallhaltigen Zusammensetzungen als Katalysator. Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren zur Generierung von nanoskaligen Edelmetallpartikeln enthaltend wenigstens die Schritte Imprägnierung der Trägermaterialien und sofort anschließende Trocknung führt, gegebenenfalls nach thermischer Aktivierung, zu in der Katalyse von Oxidationsreaktionen aktiven Zusammensetzungen. Die katalytisch aktiven edelmetallhaltigen Zusammensetzungen zeigen hohe Selektivitäten und Produktivitäten und sehr lange Katalysatorstandzeiten ohne Desaktivierung. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Sauerstoff und einem Reduktionsmittel.